

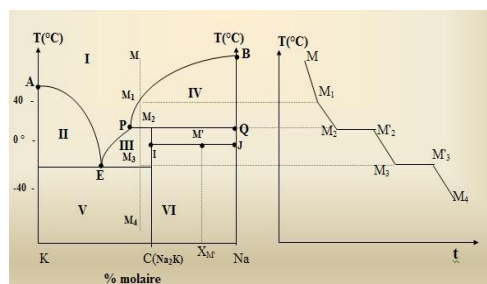


Université Cadi Ayyad



Faculté des Sciences
Semlalia - Marrakech

TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE DESCRIPTIVE MODULE DE CHIMIE EXPERIMENTALE FILIERE SMC – SEMESTRE 3



Manipulations	
Numéro	Titre
1	Diagramme binaire : naphthalène - α-naphtol
2	Analyse qualitative

RECOMMANDATIONS IMPORTANTES

- Le port de la blouse et la présentation de la carte d'étudiant sont obligatoires en séance des TP.
- L'étudiant ne doit pas assister à un TP hors de son groupe sans l'autorisation du responsable.
- le compte-rendu de la manipulation doit être préparé chez soi avant la séance des travaux pratiques.
- Les retardataires de plus de 15 min ne seront pas autorisés à passer le TP.
- Le rattrapage est accordé une seule fois après présentation d'un justificatif (certificat médical ou accord écrit de l'enseignant du groupe).
- Au cours d'un rattrapage l'étudiant doit présenter un compte-rendu individuel.
- Toute absence non justifiée sera sanctionnée.
- Avant de quitter la salle des TP, il est recommandé de laisser la paillasse ainsi que la verrerie en parfait état de propreté.
- Au cours de la séance des TP, des interrogations écrites ou orales peuvent être proposées par l'enseignant aux étudiants d'une façon collective ou individuelle.

REDACTION DU COMPTE RENDU

Une très grande importance est attachée au compte rendu et à sa présentation. Il doit être aussi clair que possible et comprendre les rubriques suivantes :

- Nom, Prénom, Numéros du binôme et du groupe de TP.
- But de la manipulation.
- Exposé de la théorie : Il s'agit de résumer la théorie nécessaire à la compréhension du principe de la manipulation.
- Résumé du mode opératoire : Il faut donner brièvement les indications nécessaires qui décrivent la méthode utilisée.
- Interprétation des résultats.
- Conclusion

DIAGRAMMES BINAIRES

NAPHTHALENE – α -NAPHTOL

Les diagrammes d'équilibre ou diagrammes de phases sont des représentations graphiques des équilibres qui régissent la constitution d'un système en fonction des variables intensives (composition, température et pression).

L'interprétation de ces diagrammes permet de préciser le nombre de phases présentes, leurs compositions et leurs quantités relatives en fonction de la température, la pression et la composition du mélange.

Ces diagrammes sont dits **binaires** s'ils sont obtenus à partir de deux constituants, **ternaires** à partir de trois constituants etc...

I – GENERALITES

I.1 – Définitions

- **Système** : C'est un ensemble de corps simples ou composés entre lesquels des réactions physiques ou chimiques sont susceptibles de se produire.
- **Constituant** : C'est une espèce chimiquement définie faisant partie du système.
- **Phase** : C'est une partie physiquement homogène d'un système.
- **Variable intensive** : C'est une grandeur caractéristique qui a la même valeur en tout point du système et ne dépend pas de sa quantité de matière.
Exemples : la pression, la température et la composition.
- **Solution binaire** : C'est une phase condensée (liquide ou solide) composée de deux constituants.
- **Solution solide (ou alliage)** : C'est une phase solide homogène constituée de deux ou plusieurs constituants.

Remarques

- Tous les gaz sont miscibles en toutes proportions et forme , donc, une seule phase. Exemple : l'air : N_2 , O_2 , H_2O , Ar, CO_2
- Certains liquides sont miscibles , d'autres ne le sont pas .
Exemples : eau – alcool : 1 phase.
eau – huile : 2 phases
- En général les solides sont non miscibles et il y a autant de phases que de constituants sauf dans le cas des solutions solides (alliages).

I.2 – composition d'un mélange

Soit un mélange binaire A – B contenant n_a moles de A et n_b de B. La composition du mélange peut être donnée soit en fractions molaires :

$$x_a = \frac{n_a}{n_a + n_b} \text{ et } x_b = \frac{n_b}{n_a + n_b} \text{ avec } x_a + x_b = 1.$$

Ou en fractions massiques :

$$\tau_a = \frac{m_a}{m_a + m_b} = \frac{n_a M_a}{n_a M_a + n_b M_b} \text{ et } \tau_b = \frac{m_b}{m_a + m_b}$$

avec $\tau_a + \tau_b = 1$.

m_a et m_b sont les masses respectives de A et de B. M_a et M_b sont leurs masses atomiques.

I .3 – Variance d'un système :

On appelle variance V d'un système en équilibre, le nombre de variables intensives que l'on peut faire varier indépendamment sans provoquer la rupture de l'équilibre.

En général la variance est donnée par la relation :

$$\mathbf{V = C + 2 - \varphi}$$

C : le nombre de constituants indépendants (nombre de constituants (N) diminué du nombre de relations (r) qui existent entre ces constituants : ($N-r$)).

φ : le nombre de phases

Les facteurs physiques de l'équilibre sont au nombre de deux : la pression et la température.

L'étude des diagrammes d'équilibre solide -liquide (ou liquide – vapeur) se fait à pression constante (pression atmosphérique). Dans ce cas la variance devient :

$$\mathbf{V = 2 + 1 - \varphi = 3 - \varphi}$$

Par conséquent, le nombre maximum de phases est de trois ($\varphi \leq 3$).

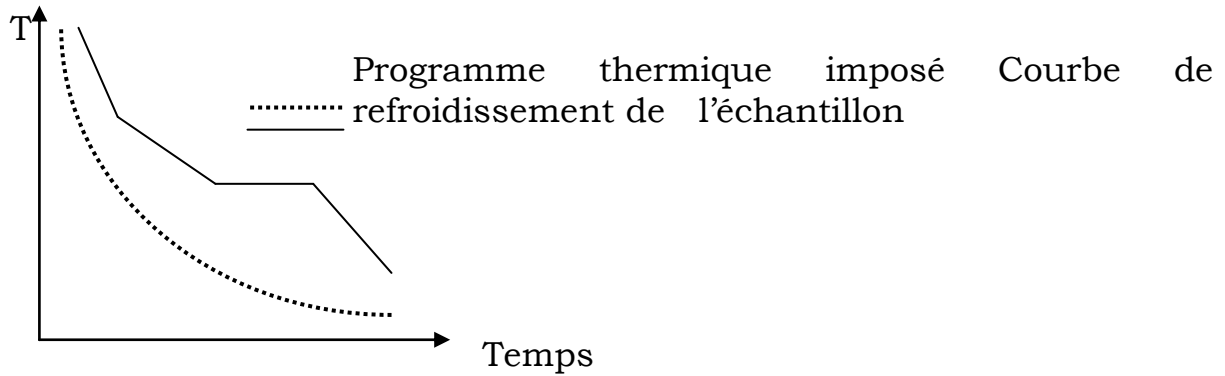
- Si $\varphi = 1$, $V=2$: le système est dit bivariant, son état est défini par deux facteurs T et x .
- Si $\varphi=2$, $V=1$: le système est dit monovariant, son état est défini par un seul facteur T ou x .
- Si $\varphi=3$, $V=0$: le système est invariant, dans ce cas T et x sont bien définies.

II – PRINCIPE

II .1 – Courbes d'analyse thermique

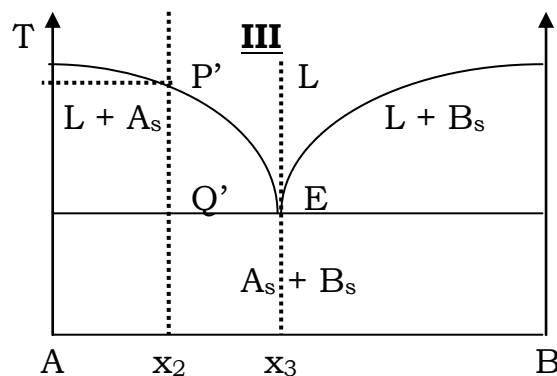
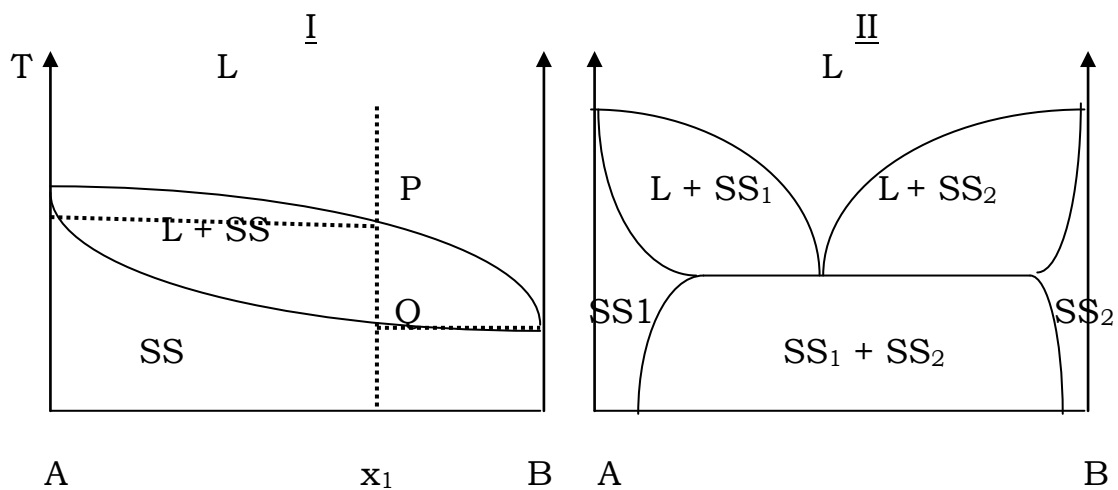
Les diagrammes d'équilibre sont généralement établis à partir des courbes d'analyse thermique simple $T=f(\text{temps})$. Cette technique a pour objet de révéler des quantités de chaleur et de mettre en évidence les transformations correspondantes. On suit la loi d'échauffement ou de refroidissement en fonction du temps ; si celle-ci ne suit pas le programme thermique imposé, il y a transformation. Autrement dit, quand l'échantillon est le siège d'une transformation (solidification, fusion ou dépôt de cristaux), il y a soit un dégagement ou une

absorption de chaleur. Ceci se traduit par l'apparition sur la courbe $T = f(t)$ de plusieurs accidents thermiques (palier, changement de pente...). Dans la pratique, on utilise surtout le refroidissement, il est en effet plus difficile d'obtenir un chauffage parfaitement régulier.

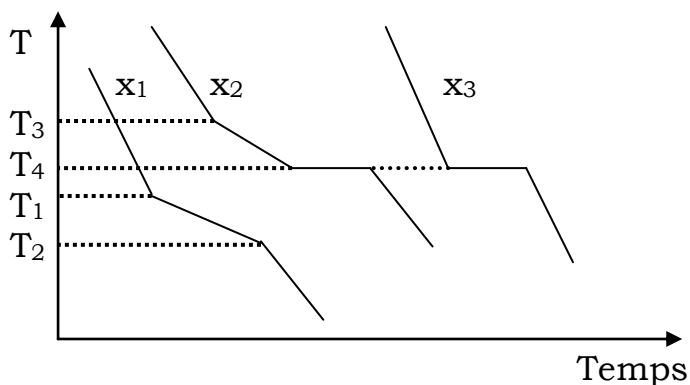


II .2 – Allures des diagrammes

Les allures des diagrammes binaires solide – liquide, à l'image de leurs homologues liquide – vapeur, dépendent de la miscibilité réciproque des constituants A et B à l'état solide. Cette miscibilité peut être totale (I), partielle (II) ou nulle (III).



Les courbes de refroidissement des mélanges de compositions x_1 , x_2 et x_3 sont représentées ci-dessous :



- **Au point P** : à T_1 , il y a apparition des premiers cristaux de la solution solide SS.
- **Au point Q** : à T_2 , il y a disparition des dernières gouttes de liquide.
- **Au point P'** : à T_3 , il y a apparition des premiers cristaux de A.
- **Au point Q' (ou E)** : à T_4 , il y a dépôt de l'eutectique E. C'est un mélange intime de trois phases A_s , B_s et L ($\phi=3$; $V=0$ d'où un palier).

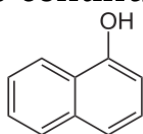
Pour tracer le diagramme de phase d'un système, il suffit de déduire des courbes d'analyse thermique les températures de changement de pente et celles correspondantes aux paliers.

Si le système présente un eutectique (type III), la longueur du palier eutectique (isotherme) sur la courbe d'analyse thermique $T = f(t)$ d'un mélange est proportionnelle à la masse de l'eutectique présente dans le mélange. Cette longueur permet de tracer le diagramme de Tamman et de déduire la composition de l'eutectique E.

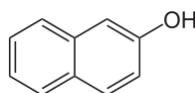
III – MANIPULATIONS

III.1 - But

C'est de construire le diagramme de solidification du système naphthalène / α - naphthol, en utilisant les courbes $T = f(t)$ obtenues par analyse thermique simple. En effet le naphthol $C_{10}H_7OH$ existe sous deux formes isomères α (naphth-1-ol) et β (naphth-2-ol), qui se différencient par la position du groupement OH. Ces composés se comportent de façon très différentes vis-à-vis du naphthalène : le système naphthalène / α - naphthol forme un mélange eutectique (type III) alors que le système naphthalène / β - naphthol forme une solution solide continue (type I).



α -naphthol



β -naphthol

III .2 – Système naphthalène / a- naphtol

III . 2.1 – Appareillage

Des échantillons de même poids et de composition donnée sont préparés dans des tubes de pyrex, un bouchon l'obture et porte en son milieu un thermomètre. Le tube à essai est placé dans un second de diamètre plus grand. On réalise ainsi une chemise d'air évitant un refroidissement trop rapide et irrégulier du mélange.

III .2 .2 – Mode opératoire

- Placer l'échantillon dans le four à l'aide d'une pince en bois.
- Chauffer celui – ci jusqu'à 110 °C.
- Une fois que toute la masse est fondue (faire en sorte qu'aucune trace de solide n'adhère aux parois du tube), retirer l'échantillon et le placer sur le support.
- Agiter régulièrement et doucement l'échantillon en notant sa température au refroidissement **toutes les 30 secondes**.

III .2 .3 – Résultats

- Tracer la courbe $T = f(t)$ pour chaque échantillon en utilisant l'échelle indiquée sur votre paillasse.
- Repérer les changements de pente et les paliers sur chaque courbe $T = f(t)$.
- Regrouper l'ensemble dans un tableau.
- Tracer le diagramme solide – liquide $T = f(x_i)$ du système étudié.
- Préciser la nature des phases et la variance dans chaque domaine.
- Porter sur le diagramme $T = f(x_i)$ la longueur des paliers eutectiques.
- Tracer le diagramme de Tamman et en déduire la composition de l'eutectique.

ANALYSE QUALITATIVE

I-INTRODUCTION

L'analyse qualitative d'un échantillon consiste à identifier les éléments ou les espèces chimiques qui le constituent.

En solution aqueuse la reconnaissance des ions est réalisée à l'aide de réactions caractéristiques, en additionnant des réactifs appropriés. Les réactions mises en jeu s'accompagnent le plus souvent de changements visibles, tels le changement de coloration, l'apparition ou la disparition d'un précipité ou encore d'un dégagement gazeux. Cependant, il peut y arriver que certains réactifs donnent un même résultat avec différents ions. Dans ces conditions, la caractérisation doit être complétée soit en changeant les conditions opératoires par addition d'autres réactifs ou en réalisant des tests complémentaires. Dans tous les cas, les phénomènes observés impliquent la mise en jeu de trois grandes classes de réactions chimiques à savoir, les réactions acide-base, oxydoréduction et solubilité - précipitation, ou encore des différentes interactions pouvant exister entre elles. Il s'en suit que cette manipulation constitue une opportunité pour une assimilation de la presque totalité des enseignements de la chimie de base. En effet, son introduction vise non seulement l'assimilation d'une partie importante des enseignements théoriques du module de chimie minérale (chimie descriptive), mais aussi le comble de certaines lacunes pratiques de chimie en solution (Semestre S2).

Toutefois, pour tirer grand profit de ce TP, l'étudiant ne doit pas se contenter de la réalisation pratique des tests, il doit accorder plus d'importance à l'interprétation des phénomènes observés.

II-PARTIE EXPERIMENTALE

II-1- CONSEILS PRATIQUES ET PRECAUTIONS :

Au cours de ce TP, vous serez amenés à manipuler des produits très dangereux, par risque d'intoxication ou de brûlures profondes (cyanures, acides et bases concentrés,...). Il est donc indispensable de prendre un certain nombre de précautions. Par exemple : lors de la réalisation d'un test, le tube à essai doit être tenu par sa partie supérieure à l'aide d'une pince en bois. L'ouverture du tube doit toujours être dirigée vers la vitre et non pas vers soi-même ou vers un camarade.

- Les essais impliquant l'usage de produits concentrés ou nécessitant un chauffage, doivent être conduits sous la haute.
- Afin d'éviter des projections, le tube à essai doit être chauffé modérément à la partie médiane de la zone du liquide et non pas à son fond.
- Les produits chimiques sont coûteux, éviter donc leur gaspillage en respectant les recommandations relatives aux quantités à utiliser.

II-2- ETUDE DE REACTIONS CARACTERISTIQUES DE QUELQUES IONS.

II-2-1- Introduction

Comme signalé auparavant, l'objectif de ce TP n'est pas la caractérisation systématique des ions, mais l'assimilation pratique des enseignements fondamentaux ayant trait aux grandes classes de réactions chimiques. Ainsi, pour l'intérêt pratique qu'ils présentent, les ions qui seront concernés par cette étude, sont majoritairement choisis parmi ceux fréquemment rencontrés dans les sols, les engrais ou les eaux minérales.

Pour chaque essai, on doit écrire l'équation de la réaction qui se produit, mentionner les observations (dégagement gazeux, couleur,...) et répondre aux questions posées.

NB : Tous les essais doivent être réalisés sur des échantillons d'environ 1 ml.

II-2-2- Etude de quelques cations

Dans cette étude, on se limitera à la caractérisation des cations suivants :



1) Les ions Pb^{2+} :

- **Essai N° 1 :** A environ 1 ml d'une solution d'ions plombés, ajoutez tout en agitant quelques gouttes d'une solution de soude diluée. Il se forme un précipité de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ($K_s : 10^{-16}$). Que se passerait-il, si on ajoute de la soude concentrée ? Conclure en ce qui concerne les propriétés acido-basiques de cet hydroxyde et écrire les réactions.

- **Essai N° 2 :** Préparez le chlorure de plomb ($K_s : 1,7 \cdot 10^{-5}$) en ajoutant quelques goutte d'une solution d'ions chlorures à 1 ml de la solution de Pb^{2+} . Additionnez ensuite de manière progressive de la soude concentrée et décrivez les phénomènes observés.

- **Essai N° 3 :** Chauffez une solution aqueuse saturée de cristaux de PbCl_2 , puis refroidissez-la. Quelle conclusion peut-on tirer quant à l'effet de la température sur la solubilité de ce sel ? Ce comportement est-il général ? Justifiez la réponse

2) Les ions Fe^{3+} :

- **Essai N° 1 :** Préparez l'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($K_s = 10^{-36}$). Est-il amphotère ? Justifiez.

- **Essai N° 2 :** A la solution ferrique, ajoutez de l'ammoniaque. Refaites l'essai en utilisant du sulfure d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Ce dernier, étant très toxique, doit être manipulé sous la hotte.

- **Essai N° 3** : A une solution de ferrocyanure de potassium $K_4[Fe(CN)_6]$, ajoutez des ions ferriques. Le composé final, appelé bleu de prusse, est $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ ($K_s = 10^{-40}$). Quelle est l'action de la soude à chaud sur ce composé ? Ecrivez les réactions correspondantes.
- **Essai N° 4** : A une solution ferrique suffisamment acide, ajoutez des ions SCN^- . A la solution obtenue, ajoutez des ions fluorures. Interprétez. Les phénomènes observés. Quel est l'effet de l'addition de HCl sur le mélange final ? Même question pour $NaOH$. $K_d(FeSCN^{2+}) = 10^{-2}$, $K_d(FeF^{2+}) = 10^{-6}$.
- **Essai N° 5** : A une solution ferrique, ajoutez des ions iodures (I^-). Interpréter le résultat obtenu.

3) Les ions Cr^{3+} :

- **Essai N° 1** : A l'aide d'une solution de soude diluée, préparez l'hydroxyde de chrome ($K_s = 10^{-30}$). Est-il stable dans un excès de réactif ? Concluez.
- **Essai N° 2** : A une solution d'ions Cr^{3+} , ajoutez de l'ammoniaque. Refaites le même essai en utilisant des solutions de carbonate d'une part et de $(NH_4)_2S$ d'autre part. Aux composés formés, ajoutez de la soude concentrée et concluez.
- **Essai N° 3** : A une solution d'ions Cr^{3+} , ajoutez un excès de $NaOH$ et une pincée de PbO_2 . Portez à l'ébullition, puis laissez décanter. Après refroidissement, additionnez un excès d'acide acétique. Il se forme un précipité de $PbCrO_4$.

4) Les ions NH_4^+ :

Les ions ammonium donnent par action de la soude (concentrée de préférence) à chaud, un dégagement gazeux de l'ammoniac qui peut être reconnu par son odeur. Toutefois, la mise en évidence de ce gaz est souvent réalisée en exposant au dessus de l'ouverture du tube un papier-filtre imbibé soit de phénolphthaléine ou de sulfate de cuivre qui subit un changement de couleur.

Réalisez ces essais et donnez des interprétations.

II-2-3- Etude de quelques anions

Les anions qui seront étudiés sont Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} et PO_4^{3-} .

1) Les ions chlorures Cl^- :

- **Essai N° 1** : A une solution d'ions Cl^- , ajoutez du nitrate d'argent. Le composé formé est-il soluble dans HNO_3 dilué ? Dans NH_4OH diluée ?
- **Essai N° 2** : A une solution d'ions Cl^- , ajoutez quelques gouttes de H_2SO_4 concentré et une pincée de MnO_2 , puis chauffez. Il se produit un dégagement de Cl_2 (gaz jaune verdâtre difficilement observable). Ce dernier peut être caractérisé au moyen d'un papier-filtre imprégné

d'une solution d'ions I^- qu'il oxydara en I_2 formant une tâche brune. Ecrire les réactions correspondantes.

2) Les ions nitrates NO_3^- :

Cet ion peut être mis en évidence en le réduisant soit à l'état de NO_2 (vapeurs rousses) en milieu sulfurique concentré par le cuivre ou le sulfate ferreux, soit à l'état de NH_3 par l'aluminium en présence de soude. On se contentera de réaliser l'essai avec le cuivre.

Essai : à une solution d'ions NO_3^- , ajoutez quelques gouttes de H_2SO_4 concentré et un copeau de cuivre, puis chauffez. La solution devient bleue et des vapeurs rousses du dioxyde d'azote se dégagent. Ecrire les réactions correspondantes et interpréter les phénomènes observés.

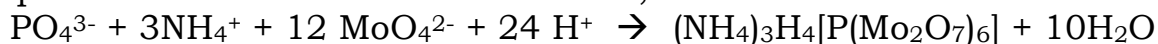
3) Les ions sulfates SO_4^{2-} :

Le test de reconnaissance de ces ions est l'addition des ions baryum, qui conduit à la formation d'un précipité blanc, le précipité obtenu est-il soluble en milieu acide chlorhydrique ? Préparer le phosphate, le carbonate et le sulfate de baryum et en étudier leur comportement en présence de HCl . Conclure

4) Les ions phosphates PO_4^{3-} :

- **Essai N° 1 :** A une solution d'ions PO_4^{3-} , ajoutez du nitrate d'argent. Le précipité formé est-il soluble dans l'acide nitrique ? Dans l'ammoniaque ? En déduire comment peut-on distinguer entre ce composé et l'iodure d'argent AgI caractérisé par la même couleur ?

- **Essai N° 2 :** A 1 ml d'une solution d'ions PO_4^{3-} , ajoutez 1 ml d'acide nitrique concentré et quelques gouttes de la solution de molybdate, puis agitez pour homogénéisation. Le précipité de phosphomolybdate d'ammonium $(NH_4)_3H_4[P(MoO_7)_6]$ qui se forme lentement à froid et rapidement vers $40^\circ C$ selon la réaction;



Le précipité formé est-il soluble dans NH_4OH ?

II-3- ANALYSE D'UN MELANGE

II-3-1- Introduction

L'intérêt pratique des réactions caractéristiques précédemment évoquées est de pouvoir identifier les espèces d'un mélange tel un sol ou une eau minérale.

II-3-2- Principe

II-3-2-1- Cas des cations :

Les cations sont séparés en groupes, grâce à l'utilisation de réactifs généraux permettant de les précipiter sous forme de sels insolubles, tels les chlorures, les sulfures, les hydroxydes et les carbonates. Ainsi,

un réactif général permettra de détecter la présence de cations appartenant à un groupe donné, et seront ensuite identifiés à l'aide de réactions caractéristiques.

Les cations peuvent être divisés en 7 groupes et leur recherche devra se faire par étapes suivant l'organigramme ci-dessous.

Groupe	Réactif du groupe	Cations	précipité
I	HCl	Pb ²⁺ Ag ⁺ Hg ₂ ²⁺	PbCl ₂ AgCl Hg ₂ Cl ₂
II	H ₂ S	Sn ²⁺ Sn ⁴⁺ As ³⁺ As ⁵⁺	SnS SnS ₂ As ₂ S ₃ As ₂ S ₅
III	H ₂ S (HCl)	Bi ³⁺ Cd ²⁺ Hg ²⁺ Pb ²⁺ Cu ²⁺	Bi ₂ S ₃ CdS HgS PbS CuS
IV	NH ₄ OH (NH ₄ Cl)	Fe ³⁺ Cr ³⁺ Al ³⁺	Fe(OH) ₃ Cr(OH) ₃ Al(OH) ₃
V	(NH ₄) ₂ S	Zn ²⁺ Mn ²⁺ Ni ²⁺ Co ²⁺	ZnS MnS NiS CoS
VI	Na ₂ CO ₃	Mg ²⁺ Ca ²⁺ Ba ²⁺ Sr ²⁺	MgCO ₃ CaCO ₃ BaCO ₃ SrCO ₃
VII	Pas de réactif	K ⁺ Na ⁺ NH ₄ ⁺	

Remarque :

Les ions du groupe VII n'ont pas de réactif général et de ce fait, Ils sont mis en évidence directement sur la solution de départ au moyen de réactions caractéristiques.

Le plan de recherche consiste en l'ajout de réactifs généraux permettant de séparer par précipitation et filtration les cations appartenant à un groupe donné, Les filtrats, appelées liqueurs secondaires LS_i, sont utilisés pour la séparation des cations des autres groupes.

Partant de la solution initiale dite liqueur primitive LP, l'analyse est menée selon l'organigramme suivant:



Certaines observations préliminaires peuvent servir de guide pour la réalisation de cette recherche, en particulier **la couleur** et **les incompatibilités**.

- Couleurs: Fe^{3+} : brun-jaune, Cr^{3+} : violet-vert, Ni^{2+} : vert, Mn^{2+} : rose très pâle.

<https://fst-courses.blogspot.com>

II-4- ETUDE EXPERIMENTALE

II-4-1- Caractérisation des cations

Pb²⁺ :

A 5 ml de liqueur primaire, ajoutez quelques gouttes de HCl dilué. S'il se forme un précipité, nommé P₁, le filtrer. Le filtrat (LS₁) servira pour la recherche des autres cations.

Fe³⁺ et Cr³⁺ :

LS₁ sera traité par l'ammoniaque en présence d'un excès de chlorure d'ammonium NH₄Cl. Ce dernier est ajouté afin d'éviter la précipitation des ions Mn²⁺ et Ni²⁺.

Le filtrat obtenu après séparation est LS₂. Il servira à son tour pour la recherche d'autres cations. Le précipité formé (P₂), est lavé à l'eau bouillante (jeter les eaux de lavage).

- Pour rechercher les ions Fe³⁺, une partie de P₂ est dissoute dans un minimum de HCl dilué et la caractérisation est réalisée en ajoutant à la solution obtenue soit K₄[Fe(CN)₆] ou KSCN.

- Pour les ions Cr³⁺, l'autre partie de P₂ est dissoute dans NaOH concentrée et la caractérisation est réalisée en l'oxydant en CrO₄²⁻ en présence de PbO₂.

NH₄⁺ :

La caractérisation se fait directement sur la liqueur primitive.

II-4-2- Caractérisation des anions

Elle se fait sur la liqueur primitive LP.

exosup.com